

MER沸石的K⁺调变及其对O₂和N₂吸附动力学的影响

白晓炜, 唐 轩, 王亚婷, 张飞飞, 李晋平, 杨江峰
(太原理工大学化学与化工学院, 太原 030024)

摘要 通过调变原料中矿化剂KOH的加入量, 实现对K-MER沸石微孔结构的精确调控, 致使O₂和N₂在该沸石孔道中的吸附动力学性能具有较大差异. 研究表明, 随着K/Si摩尔比的增大, 沸石有效孔径减小, 其中K-MER-0.41(K/Si摩尔比为0.41)在298 K下的O₂/N₂动力学选择性达到最高值(3.24). 分子动力学模拟结果表明, K-MER-0.41中O₂的扩散速率大于N₂.

关键词 沸石; 吸附动力学; 氧气/氮气; 动力学选择性; 扩散速率

中图分类号 O647; TQ028 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240411

K⁺ Regulation of MER Zeolite and Its Effect on O₂ and N₂ Adsorption Kinetics

BAI Xiaowei, TANG Xuan, WANG Yating, ZHANG Feifei,
LI Jinping, YANG Jiangfeng*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract By varying the amount of mineralizer added during feedstock preparation, the microporous structure of the material was precisely controlled, leading to a differentiation in the adsorption kinetics of O₂ and N₂ within the zeolite pore channels. The experimental results indicate that as the K/Si molar ratio increases, the pore structure of the material contracts, and porosity gradually decreases. Notably, the O₂/N₂ kinetic selectivity of K-MER-0.41 [$n(K)/n(Si)=0.41$] reaches its highest value (3.24) at 298 K. Molecular dynamics simulations further suggest that the diffusion rate of O₂ on K-MER-0.41 is also greater than that of N₂.

Keywords Zeolite; Adsorption kinetics; O₂/N₂; Kinetic selectivity; Diffusion rate

氮气(N₂)是常见的重要工业气体^[1], 具有高的化学惰性, 在金属焊接、热处理和食品包装中N₂被用作保护气, 同时N₂也是合成氨的主要原料^[2]. 空气分离是目前获得N₂的主要方式, 其核心是N₂与O₂的分离, 已有多种成熟技术可实现二者的分离. 深冷分离是目前生产N₂的主流技术, 其利用气体沸点不同来实现气体分离, 分离过程中涉及多次相变过程, 该技术能耗较大, 在产品气需求量低时, 该技术十分不经济^[3]. 与深冷分离相比, 膜分离与吸附分离具有能耗低和操作简单等优点, 在产品气需求量低时, 这两种分离技术是实现N₂与O₂分离的重要技术手段. 膜分离利用气体渗透率的差异实现气体分离, 作为一种新兴的气体分离技术, 其在空气分离领域具有较好的应用前景, 但用于空气分离的膜存在寿命短和产品气纯度低等问题^[4]. 吸附分离利用N₂与O₂在吸附剂上的吸附差异实现分离, 该技术发

收稿日期: 2024-08-30. 网络首发日期: 2024-10-21.

联系人简介: 杨江峰, 男, 博士, 教授, 主要从事气体吸附分离方面的研究. E-mail: yangjiangfeng@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22378287)和山西省青年科学基金(批准号: 202303021222012)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22378287) and the Shanxi Youth Science Foundation Project, China (No.202303021222012).

展较成熟, 高效吸附剂的开发不仅推动了气体吸附分离技术的发展, 还带来了显著的经济效益^[5].

N_2 与 O_2 分离常用的吸附剂可分为脱氮制氧型(N_2 选择型)和脱氧制氮型(O_2 选择型)^[6]. 由于空气中 O_2 的含量小于 N_2 , 与脱氮制氧型吸附剂相比, 使用脱氧制氮型吸附剂制备 N_2 的效率更高, 先吸附 O_2 不仅能直接得到纯 N_2 , 还可利用吸附残余压力降低 N_2 的压缩能耗^[7]. 目前已有多种类型的 O_2 选择型吸附剂被开发, 其中, 基于动力学分离的碳分子筛(CMS)已在工业上得到应用^[8,9], 精细的孔结构是实现 O_2/N_2 动力学分离的关键因素, 但该类材料成本较高^[10,11]. 金属有机骨架(MOFs)材料能够可逆地结合 O_2 , 且对 N_2 不敏感, 但大多数MOFs稳定性不高, 限制了其实际应用^[12-15]. 沸石作为一种广泛应用的吸附剂^[16-18], 具有结构稳定性高和孔径可调等优点^[19-21], 沸石通过平衡分离可实现脱氮制氧, 理论上通过动力学分离可实现脱氧制氮, 但鲜有相关报道.

Iwamoto等^[22]研究了部分 Zn^{2+} 交换的K-A沸石对 O_2 与 N_2 的吸附行为, 当锌离子交换度小于50%时, ZnK-A分子筛的 O_2 吸附量大于 N_2 , 推测这是由于沸石中 K^+ 与 Zn^{2+} 的交换, 使沸石的有效尺寸介于 O_2 和 N_2 的分子动力学直径之间所致. Niwa等^[23]采用化学气相沉积法(CVD)对A型沸石改性后, 其优先吸附 O_2 , 这是由于发生在沸石外表面的沉积实现了孔径的调节. Wang等^[24]通过化学液相沉积(CLD)修饰形成的二氧化硅层位于4A沸石的外表面, 在不改变内腔的情况下减小了孔径, 该吸附剂可选择性吸附 O_2 排除 N_2 . 综上所述, 已报道的沸石吸附剂主要通过离子交换、CVD和CLD等方法调节孔径, 从而达到 O_2/N_2 动力学分离的目的. 然而, 由于离子交换度的精确控制难度较大, 采用上述方法难以实现沸石孔径的精细调变, CVD所需设备投资较大、成本高, CLD存在操作复杂和孔径调控精度有限等问题^[25]. 研究^[26]发现, 通过调控初始物料中矿化剂(KOH)的加入量可改变沸石中碱金属阳离子含量, 从而实现对 N_2 与 O_2 扩散速率的调节.

麦钾沸石(K-MER)是一种小孔沸石, 其孔道由3个相交的一维8元环通道组成, 如图1所示, 沿(100), (010)和(001)的理论孔径分别为 $0.31\text{ nm}\times 0.31\text{ nm}$, $0.27\text{ nm}\times 0.36\text{ nm}$ 和 $0.34\text{ nm}\times 0.51\text{ nm}/0.33\text{ nm}\times 0.33\text{ nm}$ ^[27]. K-MER沸石骨架外阳离子含量的不同会导致沸石有效孔径发生变化^[25].

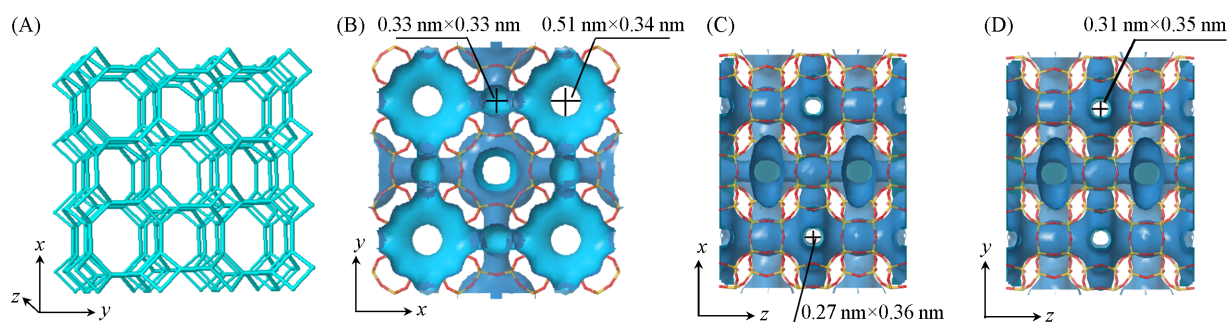


Fig. 1 MER zeolite framework along (001) crystal plane(A), the aperture of MER along [001](B), (010)(C) and (100)(D)

本文通过调整合成凝胶中氢氧化钾(KOH)的加入量, 合成了不同K/Si摩尔比的K-MER沸石, 并采用粉末X射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和 CO_2 吸附-脱附测试(273 K)对材料进行了表征. 此外, 在不同温度下测试了K-MER沸石对 O_2 和 N_2 的吸附性能, 并通过分子动力学模拟计算出 O_2 和 N_2 的扩散速率.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅溶胶(SiO_2 质量分数40%), 中国阿法埃莎化学有限公司; 铝粉(活性铝质量分数97%), 上海化学试剂站; 氢氧化钾(质量分数85%), 国药化学试剂有限公司; 无水草酸(质量分数99.5%), 北京创新化工科技有限公司.

D8 Advance型粉末X射线衍射仪(PXRD), 德国Bruker公司; SU8000型扫描电子显微镜(SEM), 日

本日立公司; FT-IR8400S型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 日本岛津公司; ASAP 2020型物理吸附分析仪, 美国麦克仪器公司; IGA001型智能重量法气体吸附仪, 英国海德公司; Avio 200型电子耦合发射光谱仪(ICP-OES), 美国珀金埃尔默公司。

1.2 实验过程

1.2.1 K-MER沸石的制备 参照文献[28]方法合成K-MER沸石, 初始凝胶中 $K_2O/Al_2O_3/SiO_2/H_2O/H_2C_2O_4$ 摩尔比为 $x:1.0:10:220:0.25$, 其中 x 值列于表1. 将一定质量的KOH加入至12 mL(667 mmol)蒸馏水中, 搅拌至完全溶解. 在搅拌下缓慢加入0.17 g(6.10 mmol)铝粉, 将3.50 mL(30.30 mmol)凝胶滴加至上述混合物中, 搅拌15 min后加入0.07 g(0.69 mmol)无水草酸. 将所得混合物在室温下搅拌24 h后, 转移至25 mL水热反应釜中, 在423 K下动态晶化3 d(转速100 r/min). 冷却至室温后, 用蒸馏水洗涤3次, 放入353 K烘箱中干燥12 h, 得到目标产物K-MER- n , 其中 n 表示使用ICP-OES测试的产物K/Si摩尔比。

Table 1 Amount of $K_2O(x)$ in MER gels and the K/Si molar ratios of the products

Sample	Amount of K_2O, x	K/Si molar ratio	Unit cell composition
K-MER-0.35	2.000	0.35	$K_{8.6}[Al_{8.6}Si_{23.4}O_{64.0}]$
K-MER-0.41	2.250	0.41	$K_{9.1}[Al_{9.1}Si_{22.9}O_{64.0}]$
K-MER-0.43	2.625	0.43	$K_{9.5}[Al_{9.5}Si_{22.5}O_{64.0}]$

1.2.2 气体吸附性能测试 采用智能重量分析仪测量了 O_2 和 N_2 在吸附剂上的吸附等温线与动力学吸附曲线. 测试前, 将材料在523 K下脱气5 h, 当系统温度降至目标温度后开始吸附测试。

使用伪一阶动力学模型对不同K/Si摩尔比MER沸石的 N_2 与 O_2 吸附数据进行拟合^[29-31], 伪一阶动力学公式由下式描述:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

式中: t (min)为时间; q_t (cm^3/g)为 t 时刻的吸附量; q_e (cm^3/g)为吸附平衡时的吸附量; k_1 (min^{-1})为伪一阶速率常数。

总扩散系数($D_c, m^2 \cdot min^{-1}$)由下式描述:

$$k_1 = \frac{15D_c}{r^2} \quad (2)$$

式中: r (m)为颗粒半径; k_1 (min^{-1})为速率常数。

动力学选择性($S_{kinetic\ selectivity}$)计算公式如下:

$$S = \frac{D_c(O_2)}{D_c(N_2)} = \frac{k_1(O_2)}{k_1(N_2)} \quad (3)$$

采用伪一阶动力学模型对K-MER沸石的 N_2 与 O_2 吸附数据进行了拟合, 表2和表3列出了拟合参数。

Table 2 Pseudo-first-order kinetic model fitting parameters for K-MER N_2 and O_2 adsorption kinetics

	O_2		N_2	
	k_1/min^{-1}	R^2	k_1/min^{-1}	R^2
K-MER-0.35	0.2261	0.96	0.1485	0.98
K-MER-0.41	0.1549	0.97	0.0478	0.99
K-MER-0.43	0.0599	0.99	0.0347	0.95

Table 3 Pseudo-first-order kinetic model fitting parameters for K-MER-0.41 N_2 and O_2 adsorption kinetics at different temperatures

Temperature/K	O_2		N_2	
	k_1/min^{-1}	R^2	k_1/min^{-1}	R^2
273	0.0705	0.99	0.0335	0.95
298	0.1189	0.96	0.0412	0.98
313	0.2096	0.96	0.0916	0.98

1.2.3 分子动力学模拟 使用Materials Studio软件中的Forcite模块对吸附过程进行了分子动力学模拟,吸附模型搭建流程如图2所示^[32].首先,从分子筛官网数据库(https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php)得到MER型沸石的结构数据,将部分Si原子替换为Al原子,构建一个Si与Al原子个数比为2.49的沸石骨架.然后,引入K⁺作为平衡电荷,并设置原子电荷值为O(-0.445 e), Si/Al(+0.890 e)和K(+1.000 e), K-MER-0.41的结构模型为O₆₄Al_{9.15}Si_{22.85}K₉.最后,利用Forcite模块对该结构进行优化.

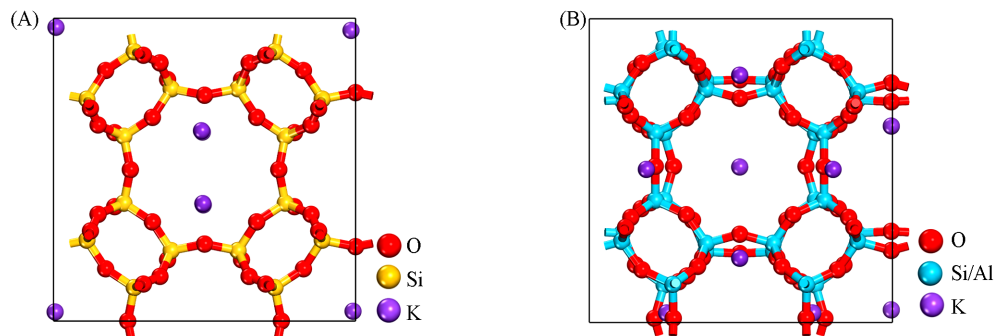


Fig. 2 Molecular sieve framework of K-MER zeolite(A) and K-MER-0.41(B)

使用Amorphous Cell模块构建该体系中气体分子最稳定的构型.在模型中采用周期性边界条件,并包含50个O₂分子和50个N₂分子.使用Forcite模块对气体模型进行结构优化,并选择能量最低的构型作为吸附质模型进行分子动力学模拟.

基于COMPASSIII力场进行分子动力学模拟,采用Forcite模块中的Dynamic方法计算.在模拟过程中,使用NVT系综,并参考实际吸附实验环境参数设置温度为298 K^[33].动力学模拟的总步长为5×10⁶,总模拟时间为5000 ps.沸石与气体分子间静电相互作用采用Ewald方法计算,范德华力相互作用采用Atom based方法计算,并将计算精度设置为Ultra-Fine.其它参数均为默认值^[34].

扩散系数(D)表示分子的扩散能力,气体分子受到外部力场的相互作用越大, D 值越小;反之 D 值越大.

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r_i - r_0|^2 \rangle}{t} = \frac{1}{6} \frac{dM}{dt} = \frac{m}{6} \quad (4)$$

式中: r_0 (m)为初始时刻的分子坐标; r_i (m)为经过 t 时的分子坐标; M (m²)为分子的均方位移,表示 t 时分子相对初始位置的偏移程度; m (m²/s)为 $t \rightarrow \infty$ 时分子的均方位移(M)曲线的斜率.

2 结果与讨论

2.1 结构分析

通过改变KOH的加入量合成了3种不同K/Si摩尔比的K-MER沸石,利用ICP-OES测试出3种材料的K/Si摩尔比分别为0.35, 0.41和0.43(表1),将材料分别命名为K-MER-0.35, K-MER-0.41和K-MER-0.43.样品的PXRD谱图如图3(A)所示,可见样品结晶度较高且无杂峰,2 θ =27°~29°处的局部放大图显示,随着K/Si摩尔比的增大,衍射峰向高角度偏移,表明K-MER的有效孔径变小^[35].为了进一步证明材料有效孔径的减小,利用FTIR测试了结构中T—O键(T=Si或Al)的拉伸情况.如图3(B)所示,1024~1060 cm⁻¹处的吸收带对应于沸石骨架T—O键(T=Si或Al)的不对称伸缩^[36].随着K/Si摩尔比的增大,峰位置向低波数偏移,表明沸石骨架中的T—O键键长发生了拉伸,导致沸石的有效孔径减小.利用CO₂作为探针分子测试了材料的孔容,如图3(C)和(D)所示,利用等温线计算得到的比表面积为250~330 m²/g,比表面积和总孔体积随着K/Si摩尔比的增大呈逐渐减小的趋势,与PXRD和FTIR的分析结果一致,表明骨架外K⁺含量增加,沸石的有效孔径减小,材料本身可自由扩散的有效空间减小.

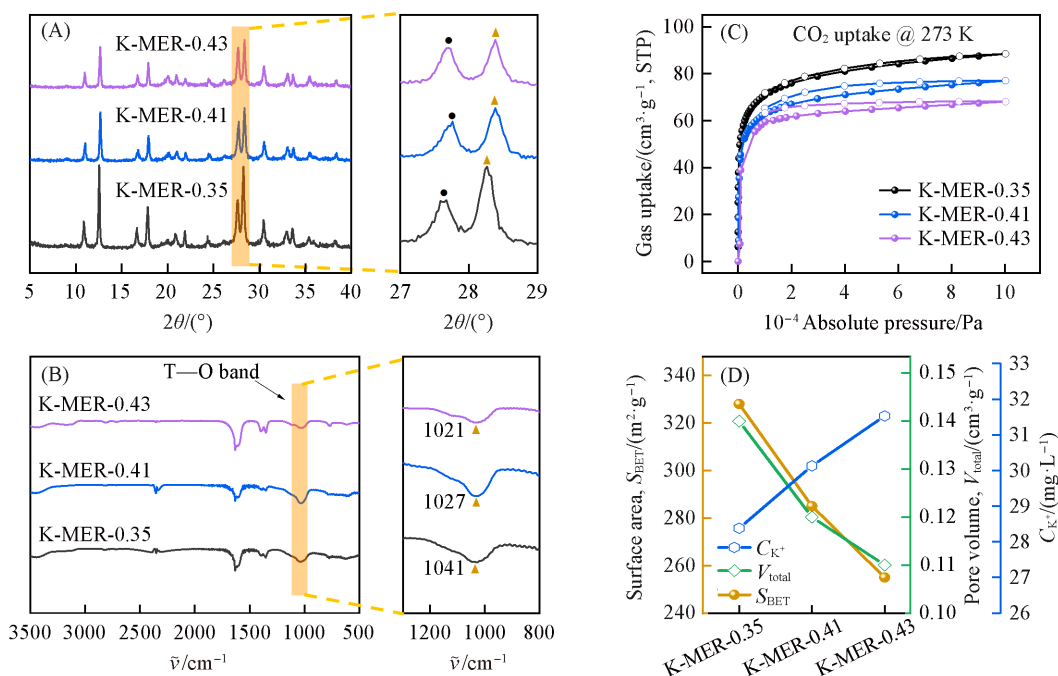


Fig. 3 PXRD patterns(A) and FTIR spectra of K-MER(B), adsorption and desorption isotherm of CO₂ at 273 K(C), and variation trend of specific surface area, total pore volume and K⁺ content of K-MER(D)

2.2 SEM分析

K-MER沸石的SEM照片如图4所示,呈棱柱状形态和层状堆积结构,尺寸为1~5 μm. 随着K/Si摩尔比的增大,晶体尺寸逐渐减小, K-MER-0.35晶体尺寸约为5 μm, K-MER-0.43晶体尺寸缩小至1 μm. K-MER晶体尺寸的差异主要归因于在合成体系中矿化剂加入量的不同,碱度越高,越有利于生成尺寸较小的晶体^[37].

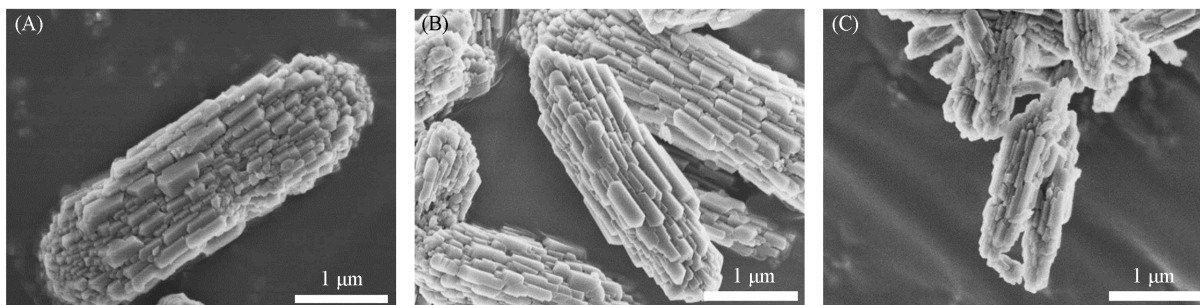


Fig. 4 SEM images of K-MER-0.35(A), K-MER-0.41(B) and K-MER-0.43(C)

2.3 N₂与O₂吸附性能分析

K-MER-0.35, K-MER-0.41和K-MER-0.43在298 K和0~10⁵ Pa下的吸附等温线如图5所示. 随着K/Si摩尔比的增大, N₂与O₂的吸附量逐渐减小. K-MER-0.35的N₂吸附量高于O₂吸附量, K-MER-0.41的N₂与O₂吸附量基本一致, K-MER-0.43的O₂吸附量略高于N₂吸附量,表明随着骨架外K⁺含量的增大,吸附剂本身的可自由扩散孔径减小.

2.4 K-MER的N₂与O₂吸附动力学分析

为了研究K-MER材料对N₂与O₂的扩散速率,测试了不同K/Si摩尔比K-MER的气体吸附动力学曲线. 如图6所示,随着K/Si摩尔比的增大, N₂与O₂的扩散速率呈逐渐降低的趋势. 这是由于高K/Si摩尔比的材料骨架外K⁺含量增加,吸附剂可自由扩散的有效空间减小所致. 值得注意的是,由于K-MER-0.35的可扩散有效空间大,材料对O₂的扩散速率大于N₂,但扩散速率差异较小;随着材料中有效空间

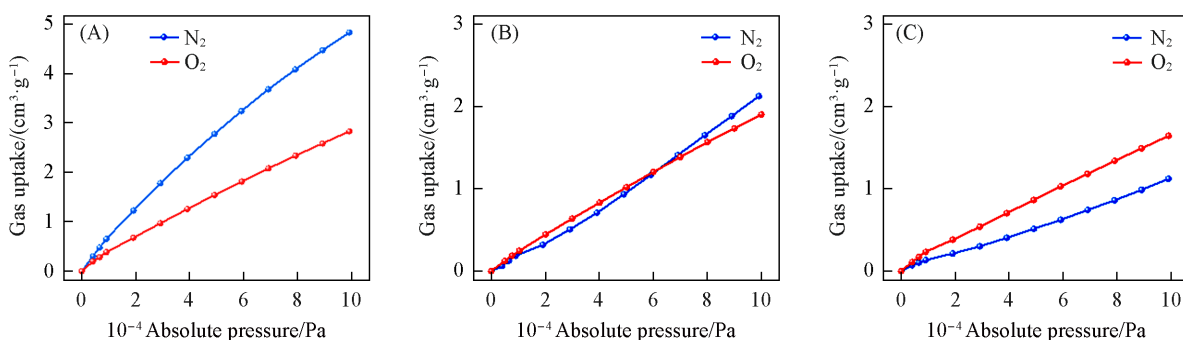


Fig. 5 N_2 and O_2 adsorption isotherms(298 K, 10^5 Pa) of K-MER-0. 35(A), K-MER-0. 4(B) and K-MER-0. 43(C)

的减小, K-MER-0. 41对 N_2 与 O_2 表现出较大的扩散速率差异; 进一步缩小材料中的有效空间, N_2 与 O_2 在K-MER-0. 43的扩散均受阻.

为定量描述 N_2 与 O_2 的扩散速率, 采用伪一阶动力学模型对不同K/Si摩尔比的K-MER材料进行了气体吸附数据拟合, 参数列于表2. 如图6所示, 随着K/Si摩尔比的增大, N_2 与 O_2 的扩散速率常数逐渐减小, O_2/N_2 的动力学选择性呈先增加后降低的趋势. K-MER-0. 41的 O_2/N_2 动力学选择性达到3.24, 高于K-MER-0. 35(1.52)和K-MER-0. 43(1.73).

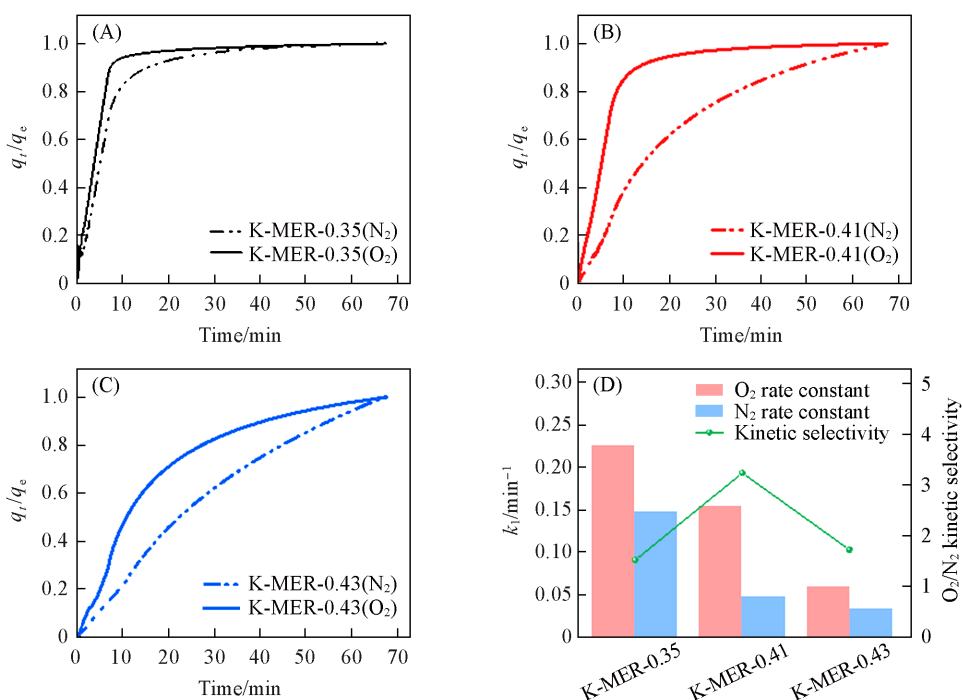


Fig. 6 N_2 and O_2 adsorption kinetics of K-MER-0. 35(A), K-MER-0. 41(B), K-MER-0. 43(C) and the N_2 and O_2 rate constant and kinetic selectivity of K-MER(D)

2.5 K-MER-0.41在不同温度下的 N_2 与 O_2 吸附动力学分析

为了进一步研究K-MER-0. 41的 N_2 与 O_2 扩散速率随温度的变化情况, 测试了273, 298和313 K下 N_2 与 O_2 的气体吸附动力学参数. 如图7所示, 随着温度的升高, N_2 与 O_2 的扩散速率常数逐渐增大, O_2/N_2 动力学选择性随着温度的升高呈先增加后降低的趋势, 在298 K下具有最高的 O_2/N_2 动力学选择性. 表3列出了不同温度下K-MER-0. 41的 N_2 与 O_2 吸附动力学的伪一阶动力学模型拟合参数, 可见拟合度较高.

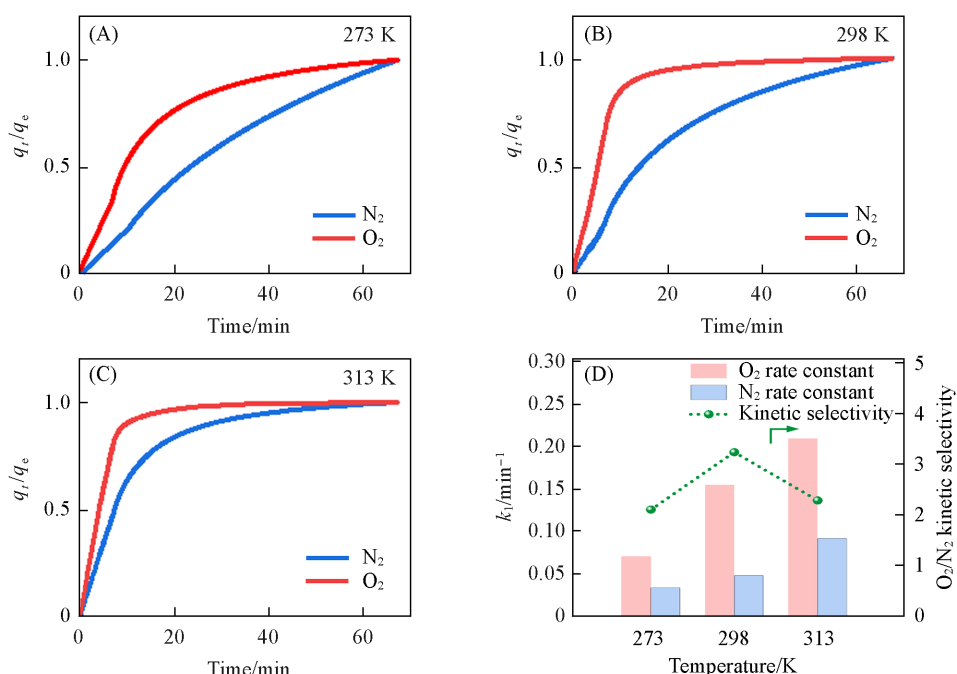


Fig. 7 K-MER-0.41 kinetic curves of N_2 and O_2 gas adsorption at different temperatures(A—C), N_2 and O_2 rate constant and kinetic selectivity change with temperature(D)

2.6 分子动力学模拟

对K-MER-0.41沸石进行了分子动力学模拟,获得了 O_2 与 N_2 的均方位移随时间的变化情况(图8).

由均方位移曲线可以看到,298 K下 O_2 的均方位移大于 N_2 .分子动力学模拟结果表明,K-MER-0.41的 O_2 扩散速率为 $1.90 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$,大于 N_2 的扩散速率($1.24 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$).

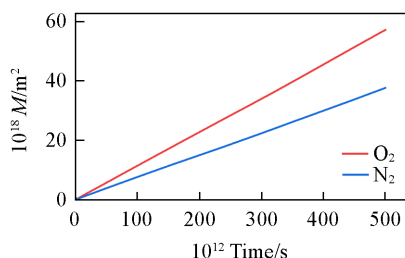


Fig. 8 Mean squared displacement curves of O_2 and N_2 at 298 K

3 结 论

通过调节合成过程中矿化剂KOH的加入量,合成了不同K/Si摩尔比的K-MER(0.35~0.43)沸石材料.PXRD和FTIR表征以及 CO_2 吸附测试(273 K)结果表明,随着K/Si摩尔比的增大,孔口的 K^+ 占有率增加,导致吸附剂可自由扩散的有效空间减小.实验结果表明,K-MER-0.35为 N_2 选择型吸附剂;K-MER-0.43可实现 O_2/N_2 的筛分;K-MER-0.41具有动力学分离 O_2/N_2 的能力.其中,K-MER-0.41在298 K下具有最高的 O_2/N_2 动力学选择性,分子动力学模拟结果表明K-MER-0.41的 O_2 扩散速率大于 N_2 .

参 考 文 献

- [1] Jiang G. S., *Mod. Chem. Res.*, **2023**, (6), 127—129(姜广栓.当代化工研究, **2023**, (6), 127—129)
- [2] Liu H., Yuan D., Yang L., Xing J., Zeng S., Xu S., Xu Y., Liu Z., *Mater. Horiz.*, **2022**, 9(2), 688—693
- [3] Banaszekiewicz T., Chorowski M., Gizicki W., *AIP Conf. Proc.*, **2014**, 1573(1), 1373—1378
- [4] Bernardo P., Drioli E., Golemme G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48(10), 4638—4663
- [5] Jaramillo D. E., Jaffe A., Snyder B. E. R., Smith A., Taw E., Rohde R. C., Dods M. N., Desnoo W., Meilhaus K. R., Harris T. D., Neaton J. B., Long J. R., *Chem. Sci.*, **2022**, 13(35), 10216—10237
- [6] Adil K., Belmabkhout Y., Pillai R. S., Cadiau A., Bhatt P. M., Assen A. H., Maurin G., Eddaoudi M., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(11), 3402—3430
- [7] Tang Y., Wang X., Wen Y., Zhou X., Li Z., Wang X., Wen Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(13), 6219—6225
- [8] Li L., Liu D., Zhen D., Ge Z., Zhang X., Xiong B., Li Z., Zhang K., Xing T., Xu W., Zhang F., Gu X., Dai P., Zhao X., *ACS Appl.*

- Nano Mater.*, **2022**, *5*(8), 11414—11422
- [9] Nabais J. M. V., Carrott P. J. M., Carrott M. M. L. R., Padre-Eterno A. M., Menéndez J. A., Dominguez A., Ortiz A. L., *Carbon*, **2006**, *44*(7), 1158—1165
- [10] Nandi S. P., Walker P. L., *Sep. Sci. Technol.*, **1976**, *11*(5), 441—453
- [11] Jüntgen H., Knoblauch K., Harder K., *Fuel*, **1981**, *60*(9), 817—822
- [12] Mullangi D., Evans H. A., Yildirim T., Wang Y., Deng Z., Zhang Z., Mai T. T., Wei F., Wang J., Hight Walker. A. R., Brown C. M., Zhao D., Canepa P., Cheetham A. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(17), 9850—9856
- [13] Ma S., Wang X. S., Yuan D., Zhou H. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*(22), 4130—4133
- [14] Ma S., Wang X. S., Collier C. D., Manis E. S., Zhou H. C., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*(21), 8499—8501
- [15] Shimomura S., Higuchi M., Matsuda R., Yoneda K., Hijikata Y., Kubota Y., Mita Y., Kim J., Takata M., Kitagawa S., *Nat. Chem.*, **2010**, *2*(8), 633—637
- [16] Li J., Gao M., Yan W., Yu J., *Chem. Sci.*, **2023**, *14*(8), 1935—1959
- [17] Shang Y., Wu J., Zhu J., Wang Y., Meng C., *J. Alloys Compd.*, **2009**, *478*(1/2), L5—L7
- [18] Zhou Y., Zhang J., Wang L., Cui X., Liu X., Wong S. S., An H., Yan N., Xie J., Yu C., Zhang P., Du Y., Xi S., Zheng L., Cao X., Wu Y., Wang Y., Wang C., Wen H., Chen L., Xing H., Wang J., *Science*, **2021**, *373*(6552), 315—320
- [19] Chai Y., Han X., Li W., Liu S., Yao S., Wang C., Shi W., Da-Silva I., Manuel P., Cheng Y., Daemen L. D., Ramirez-Cuesta A. J., Tang C. C., Jiang L., Yang S., Guan N., Li L., *Science*, **2020**, *368*(6494), 1002—1006
- [20] Li Y., Yu J., *Nat. Rev. Mater.*, **2021**, *6*(12), 1156—1174
- [21] Zhang Q., Yu J., Corma A., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(44), 2002927
- [22] Iwamoto M., Yamaguchi K., Akutagawa Y., Kagawa S., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*(19), 4195—4197
- [23] Niwa M., Yamazaki K., Murakami Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, *30*(1), 38—42
- [24] Wang Y., Yang R. T., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, *7*(3), 3301—3308
- [25] Liu H., Yuan D., Liu G., Xing J., Liu Z., Xu Y., *Chem. Commun.*, **2020**, *56*(75), 11130—11133
- [26] Tang X., Wei M., Bai X., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *339*, 126601
- [27] Choi H. J., Jo D., Min J. G., Hong S. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *60*(8), 4307—4314
- [28] Chagger H. K., Ndaji F. E., Sykes M. L., Thomas K. M., *Carbon*, **1995**, *33*(10), 1405—1411
- [29] Wang C., Li L., Bell J. G., Lv X., Tang S., Zhao X., Thomas K. M., *Chem. Mater.*, **2015**, *27*(5), 1502—1516
- [30] Zhao X., Xiao B., Fletcher A. J., Thomas K. M., Bradshaw D., Rosseinsky M. J., *Science*, **2004**, *306*(5698), 1012—1015
- [31] Tian S. S., Wang J. H., Yuan Z. A., Zhang X. X., Jin X. P., Liu W. H., Deng G. Y., *Adv. Eng. Sci.*, **2023**, *55*(4), 57—66(田双双, 王家浩, 袁子安, 张晓星, 靳小平, 刘伟豪, 邓广宇. 工程科学与技术, **2023**, *55*(4), 57—66)
- [32] O'malley A. J., García Sakai. V., Silverwood I. P., Dimitratos N., Parker S. F., Catlow C. R. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*(26), 17294—17302
- [33] Mousavi S. H., Tamnanloo J., Mekarizadeh A. H., Zavabeti A., Liu J. Z., Li G. K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(27), 18259—18265
- [34] Du S., Huang J., Ryder M. R., Daemen L. L., Yang C., Zhang H., Yin P., Lai Y., Xiao J., Dai S., Chen B., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 1197
- [35] Kuznicki S. M., Bell V. A., Nair S., Hillhouse H. W., Jacubinas R. M., Braunbarth C. M., Toby B. H., Tsapatsis M., *Nature*, **2001**, *413*(6856), 652
- [36] Khanday W. A., Majid S. A., Chandra Shekar S., Tomar R., *Arab. J. Chem.*, **2014**, *7*(1), 115—123
- [37] Mallette A. J., Seo S., Rimer J. D., *Nat. Synth.*, **2022**, *1*(7), 521—534

(Ed.: X, V, K)